

PCT/JP 2004/003491

16. 3. 2004

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

REC'D 01 APR 2004

WIPO

PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application: 2 0 0 3 年 3 月 1 9 日

出 願 番 号  
Application Number: 特 願 2 0 0 3 - 0 7 5 2 4 8

[ST. 10/C]: [ J P 2 0 0 3 - 0 7 5 2 4 8 ]

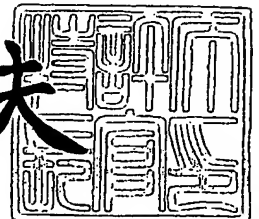
出 願 人  
Applicant(s): 住友化学工業株式会社

**PRIORITY DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 4 年 2 月 5 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号 出証特 2 0 0 4 - 3 0 0 6 6 7 1

【書類名】 特許願

【整理番号】 P155614

【提出日】 平成15年 3月19日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C01B 11/22

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府高槻市塚原 2 丁目 1 0 番 1 号 住友化学工業株式会社内

【氏名】 吉川 享志

【特許出願人】

【識別番号】 000002093

【氏名又は名称】 住友化学工業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100093285

【弁理士】

【氏名又は名称】 久保山 隆

【電話番号】 06-6220-3405

【選任した代理人】

【識別番号】 100113000

【弁理士】

【氏名又は名称】 中山 亨

【電話番号】 06-6220-3405

【選任した代理人】

【識別番号】 100119471

【弁理士】

【氏名又は名称】 榎本 雅之

【電話番号】 06-6220-3405

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 010238

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0212949

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 パラ過ヨウ素酸二ナトリウムの製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ヨウ素酸ナトリウム、ヨウ素酸またはそれらの混合物と次亜塩素酸ナトリウムを、水酸化ナトリウムの存在下に反応させた後、反応液の pH が 5 ～ 10 の範囲で濾過処理することを特徴とするパラ過ヨウ素酸二ナトリウムの製造方法。

【請求項 2】

反応液の pH が、5 ～ 7 の範囲で濾過処理する請求項 1 に記載のパラ過ヨウ素酸二ナトリウムの製造方法。

【請求項 3】

ヨウ素酸ナトリウム、ヨウ素酸またはそれらの混合物が、メタ過ヨウ素酸ナトリウム、過ヨウ素酸またはそれらの混合物を用いる有機化合物の酸化反応において副生するヨウ素酸ナトリウム、ヨウ素酸またはそれらの混合物である請求項 1 に記載のパラ過ヨウ素酸二ナトリウムの製造方法。

【請求項 4】

請求項 1 または請求項 2 で得られたパラ過ヨウ素酸二ナトリウムに、酸を作用させることを特徴とするメタ過ヨウ素酸ナトリウムの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、パラ過ヨウ素酸二ナトリウムの製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

メタ過ヨウ素酸ナトリウム ( $\text{NaIO}_4$ ) や過ヨウ素酸 ( $\text{HIO}_4$ ) は、種々の有機化合物を酸化する際の酸化剤として有用であり、多くの酸化反応に用いられている。メタ過ヨウ素酸ナトリウムや過ヨウ素酸を用いた酸化反応においては、ヨウ素酸ナトリウム ( $\text{NaIO}_3$ ) やヨウ素酸 ( $\text{HIO}_3$ ) が副生するが、メタ過ヨウ素酸ナトリウムや過ヨウ素酸が比較的高価な酸化剤であるため、工業的な観

点からは、副生するヨウ素酸ナトリウムやヨウ素酸を、メタ過ヨウ素酸ナトリウム等の過ヨウ素酸類として回収、再利用することが重要であった。

#### 【0003】

ヨウ素酸ナトリウムからメタ過ヨウ素酸ナトリウムを製造する方法としては、ヨウ素酸ナトリウムを、パラ過ヨウ素酸三ナトリウム ( $\text{Na}_3\text{H}_2\text{IO}_6$ ) またはパラ過ヨウ素酸二ナトリウム ( $\text{Na}_2\text{H}_3\text{IO}_6$ ) に一旦変換した後、メタ過ヨウ素酸ナトリウムへ変換する方法が知られているが、パラ過ヨウ素酸三ナトリウムは、パラ過ヨウ素酸二ナトリウムよりも分子量が大きく、また結晶性状も悪いため、設備が大掛かりになり、生産性も悪くなりやすいため、パラ過ヨウ素酸二ナトリウムに一旦変換した後、メタ過ヨウ素酸ナトリウムへ変換する方法が有利であった。

#### 【0004】

ヨウ素酸ナトリウムからパラ過ヨウ素酸二ナトリウムを製造する方法としてはヨウ素酸ナトリウムを水に懸濁させ、塩素を用いて酸化する方法が知られている(例えば特許文献1参照。)。しかしながら毒性の高い塩素を用いる方法は専用設備が必要であり、より簡便な設備で、工業的に有利に実施できる方法の開発が望まれていた。

#### 【0005】

##### 【特許文献1】

特許第2912444号公報

#### 【0006】

##### 【発明が解決しようとする課題】

このような状況のもと、本発明者は、ヨウ素酸ナトリウムやヨウ素酸からパラ過ヨウ素酸二ナトリウムを、より工業的に有利に製造する方法について鋭意検討したところ水酸化ナトリウムの存在下に、ヨウ素酸ナトリウムやヨウ素酸と次亜塩素酸ナトリウムを反応させ、反応液のpHが5～10の範囲で濾過処理することにより、収率よくパラ過ヨウ素酸二ナトリウムが得られることを見出し本発明に至った。

#### 【0007】

## 【課題を解決するための手段】

すなわち本発明は、ヨウ素酸ナトリウム、ヨウ素酸またはそれらの混合物と次亜塩素酸ナトリウムを、水酸化ナトリウムの存在下に反応させた後、反応液の pH が 5 ～ 10 の範囲で濾過処理することを特徴とするパラ過ヨウ素酸二ナトリウムの製造方法を提供するものである。

## 【0008】

## 【発明の実施の形態】

本発明には、ヨウ素酸ナトリウム単独を用いてもよいし、ヨウ素酸単独を用いてもよいし、それらの混合物を用いてもよい。ヨウ素酸ナトリウムとヨウ素酸の混合物を用いる場合のその混合割合は特に制限されない。ヨウ素酸ナトリウムやヨウ素酸は、市販されているものを用いてもよいし、例えば *Inorganic Synthesis Collective Vol. I, p. 168* 等公知の方法に準じて、ヨウ素等の酸化段階の低いヨウ素化合物を塩素酸ナトリウム水溶液中で酸化することにより得られるヨウ素酸ナトリウムを用いてもよいし、より酸化段階の高いヨウ素化合物を還元して得られるヨウ素酸ナトリウムを用いてもよい。

## 【0009】

また、例えばルテニウム触媒の存在下にオレフィン類とメタ過ヨウ素酸ナトリウムや過ヨウ素酸を反応させ、前記オレフィン類の炭素－炭素二重結合を酸化切断する方法やジオール類とメタ過ヨウ素酸ナトリウムや過ヨウ素酸を反応させ、炭素－炭素結合を酸化切断する方法等に代表されるメタ過ヨウ素酸ナトリウムや過ヨウ素酸を酸化剤として用いる種々の有機化合物の酸化反応において、副生するヨウ素酸ナトリウム、ヨウ素酸またはそれらの混合物を用いてもよい。前記副生するヨウ素酸ナトリウム、ヨウ素酸またはそれらの混合物は、通常反応工程から排出される排水中に含まれており、前記排水をそのまま本発明に用いてもよいし、前記排水から副生ヨウ素酸ナトリウムや副生ヨウ素酸を取り出して本発明に用いてもよい。なお、前記排水には、副生したヨウ素酸ナトリウムやヨウ素酸以外に、例えば硝酸ナトリウム、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、硫酸ナトリウム、硫酸水素ナトリウム、亜硫酸ナトリウム、亜硫酸水素ナトリウム、塩化

ナトリウム、臭化ナトリウム、ヨウ化ナトリウム、ヨウ素等の無機化合物、ルテニウム触媒をはじめとする触媒類等が含まれていてもよい。

#### 【0010】

次亜塩素酸ナトリウムは、通常水溶液が用いられ、その使用量は、ヨウ素酸ナトリウム、ヨウ素酸またはそれらの混合物中のヨウ素酸イオンに対して、通常1～3モル倍であり、好ましくは1～1.2モル倍である。水酸化ナトリウムは、通常水溶液が用いられる。ヨウ素酸ナトリウム単独を用いる場合の水酸化ナトリウムの使用量は、ヨウ素酸ナトリウムに対して、通常0.5モル倍以上であり、好ましくは0.8モル倍以上である。ヨウ素酸単独を用いる場合の水酸化ナトリウムの使用量は、ヨウ素酸に対して、通常1.5モル倍以上、好ましくは1.8モル倍以上である。ヨウ素酸ナトリウムとヨウ素酸の混合物を用いる場合の水酸化ナトリウムの使用量は、前記混合物中のヨウ素酸ナトリウムとヨウ素酸の含有量に応じて、適宜決定すればよい。水酸化ナトリウムの使用量の上限は特にないが、あまり多すぎると、後述する濾過処理の際に、反応液のpHを調整するに必要な酸の量が多くなり、生産性、経済性の面で不利となりやすいため、実用的には3モル倍以下である。

#### 【0011】

ヨウ素酸ナトリウム、ヨウ素酸またはそれらの混合物と次亜塩素酸ナトリウムの反応は、通常水中で実施される。水の使用量は、ヨウ素酸ナトリウム、ヨウ素酸またはそれらの混合物に対して、通常2～10重量倍である。前記したように、有機化合物の酸化反応の反応工程から排出される副生ヨウ素酸ナトリウムや副生ヨウ素酸を含む排水を用いる場合には、水を別途加えてもよいし、そのまま前記排水と次亜塩素酸ナトリウムと水酸化ナトリウムを接触し混合してもよい。

#### 【0012】

ヨウ素酸ナトリウム、ヨウ素酸またはそれらの混合物と次亜塩素酸ナトリウムの反応は、水酸化ナトリウムの存在下にその両者を混合、接触させればよく、その混合順序は特に制限されない。

#### 【0013】

反応温度は、通常50～100℃である。反応時間は、反応温度によって異なる。

るが、通常 2 ～ 10 時間である。

#### 【0014】

反応終了後、反応液の pH が、5 ～ 10 の範囲、好ましくは 5 ～ 7 の範囲で濾過処理することにより、目的とするパラ過ヨウ素酸二ナトリウムを、収率よく取り出すことができる。反応終了後の反応液の pH が、5 ～ 10 の範囲でない場合には、その pH に応じて、例えば塩酸、硫酸、硝酸等の酸や、例えば水酸化ナトリウム、炭酸ナトリウム等のアルカリを用いて、前記反応液の pH 範囲を、5 ～ 10 の範囲、好ましくは 5 ～ 7 の範囲に調整した後、濾過処理すればよい。また、反応に用いた次亜塩素酸ナトリウムや水酸化ナトリウムの使用量によっては、反応終了後の反応液の pH が、5 ～ 10 の範囲となっている場合があるが、かかる場合は、そのまま濾過処理してよい。

#### 【0015】

濾過処理の温度は、通常 50℃ 以下、好ましくは 30℃ 以下である。

#### 【0016】

かくして得られたパラ過ヨウ素酸二ナトリウムは、例えば硝酸、硫酸等の酸を作用させることにより、メタ過ヨウ素酸ナトリウムに容易に変換することができる。

#### 【0017】

##### 【実施例】

以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されない。なお、ナトリウム (Na) およびヨウ素 (I) 含量は、それぞれ水 (希硝酸) 溶解ーイオンクロマトグラフ法、フラスコ燃焼ーイオンクロマトグラフ法で分析した。

#### 【0018】

##### 実施例 1

ヨウ素酸ナトリウム 200.5 g に水 804.8 g を加えた後、30 重量% 水酸化ナトリウム水溶液 146.1 g および 12.8 重量% 次亜塩素酸ナトリウム水溶液 648 g を、内温 80℃ で滴下し、同温度で 4 時間攪拌、反応させた。その後、内温 30℃ 以下まで冷却し、60 重量% 硝酸を加え、pH 5 に調整した。

析出結晶を濾取し、減圧条件下で乾燥処理し、結晶 269.6 g を得た。取得した結晶の組成を分析したところ、Na : 17.0%、I : 46.4%、Na/I 組成比 = 2.0 であり、パラ過ヨウ素酸二ナトリウムであることを確認した。収率は、98%であった。

#### 【0019】

##### 実施例 2

ヨウ素酸ナトリウム 20.6 g に水 81.2 g を加えた後、30 重量%水酸化ナトリウム水溶液 10.3 g および 12.8 重量%次亜塩素酸ナトリウム水溶液 64.7 g を、内温 80℃で滴下し、同温度で 4 時間攪拌、反応させた。その後、内温 30℃以下まで冷却すると pH は 3.9 であったため、30 重量%水酸化ナトリウムを加え、pH を 5.3 に調整した。析出結晶を濾取し、減圧条件下で乾燥処理し、結晶 24 g を得た。取得した結晶の組成を分析したところ、Na : 16.1%、I : 47.4%、Na/I 組成比 : 1.9 であり、パラ過ヨウ素酸二ナトリウムであることを確認した。収率は、85%であった。

#### 【0020】

##### 実施例 3

ヨウ素酸ナトリウム 20 g に水 80 g を加えた後、30 重量%水酸化ナトリウム水溶液 12.6 g および 12.8 重量%次亜塩素酸ナトリウム水溶液 64.6 g を、内温 80℃で滴下し、同温度で 4 時間攪拌、反応させた。その後、内温 30℃以下まで冷却すると pH は 6.9 であったので、そのまま析出結晶を濾取し、減圧条件下で乾燥処理し、結晶 26.9 g を得た。取得した結晶の組成を分析したところ、Na : 17.0%、I : 46.3%、Na/I 組成比 : 2.0 であり、パラ過ヨウ素酸二ナトリウムであることを確認した。収率は、98%であった。

#### 【0021】

##### 実施例 4

ヨウ素酸ナトリウム 20.1 g に水 80 g を加えた後、30 重量%水酸化ナトリウム水溶液 14.7 g および 12.8 重量%次亜塩素酸ナトリウム水溶液 64.5 g を、内温 80℃で滴下し、同温度で 4 時間攪拌、反応させた。その後、内

温 30℃以下まで冷却すると pH は 11.7 であったので、60 重量%硝酸を加え、pH を 8.7 に調整した。析出結晶を濾取し、減圧条件下で乾燥処理し、結晶 27 g を得た。取得した結晶の組成を分析したところ、Na : 16.7%、I : 47.7%、Na / I 組成比 : 1.9 であり、パラ過ヨウ素酸二ナトリウムであることを確認した。収率は、98%であった。

#### 【0022】

##### 比較例 1

ヨウ素酸ナトリウム 50 g に水 200.5 g を加えた後、30 重量%水酸化ナトリウム水溶液 68.5 g および 12.8 重量%次亜塩素酸ナトリウム水溶液 209.2 g を、内温 80℃で滴下し、同温度で 4 時間攪拌、反応させた。その後、内温 30℃以下まで冷却すると pH は 13 であった。そのまま析出結晶を濾取し、減圧条件下で乾燥処理し、結晶 73.5 g を得た。取得した結晶の組成を分析したところ、Na : 24.4%、I : 42.4%、Na / I 組成比 : 3.2 であり、パラ過ヨウ素酸二ナトリウムではなく、パラ過ヨウ素酸三ナトリウムであることを確認した。

#### 【0023】

##### 参考例 1

パラ過ヨウ素酸二ナトリウム 44.4 g と水 203 g を混合し、内温 0℃で、60 重量%硝酸 17.2 g を加え、メタ過ヨウ素酸ナトリウムを含む水溶液を調製した。同温度で、塩化ルテニウム (III) 水和物 32.4 mg、トランス-3,3-ジメチル-2-(2-メチル-1-プロペニル)シクロプロパンカルボン酸メチル 14.2 g およびトルエン 144 g を加え、新たにメタ過ヨウ素酸ナトリウム 1.7 g を加えた後、25.5 時間攪拌、反応させた。反応終了後、イソプロピルアルコール 2.4 g を加え、残存するメタ過ヨウ素酸ナトリウムを還元した後、20 重量%炭酸ナトリウム水溶液を加え、中和処理した。内温 70℃で、活性炭 0.2 g を加え、約 30 分攪拌後、同温度で濾過処理した。濾液を静置後、分液処理し、トランス-3,3-ジメチル-2-ホルミルシクロプロパンカルボン酸メチルを含む有機層と副生ヨウ素酸ナトリウムを含む水層を得た。前記水層を減圧条件下、一部濃縮処理し、該水層からアセトン等の親水性有機化合物

を除去し、副生ヨウ素酸ナトリウムを含む排水を得た。なお、前記排水には、反応で用いたルテニウム触媒も含まれていた。

#### 【0024】

##### 実施例 5

参考例 1 で得た副生ヨウ素酸ナトリウムを含む排水に、30 重量%水酸化ナトリウム水溶液 28.7 g および 12.8 重量%次亜塩素酸ナトリウム水溶液 109.8 g を、内温 80℃ で滴下し、同温度で 4 時間攪拌、反応させた。その後、内温 30℃ 以下まで冷却し、60 重量%硝酸を加え、pH 6 に調整した。析出結晶を濾取し、減圧条件下で乾燥処理し、結晶 45.7 g を得た。取得した結晶の組成を分析したところ、Na : 17.4%、I : 46.2%、Na / I 組成比 = 2.1 であり、パラ過ヨウ素酸二ナトリウムであることを確認した。収率は、98% であった。

#### 【0025】

##### 実施例 6

実施例 1 と同様の操作により取得したパラ過ヨウ素酸二ナトリウム 44.4 g と水 203 g を混合し、内温 0℃ で、60 重量%硝酸 17.2 g を加え、メタ過ヨウ素酸ナトリウムを含む水溶液を調製した。

#### 【0026】

##### 【発明の効果】

本発明によれば、ヨウ素酸ナトリウム、ヨウ素酸またはそれらの混合物から、工業的に有利にパラ過ヨウ素酸二ナトリウムを得ることができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 ヨウ素酸ナトリウムやヨウ素酸からパラ過ヨウ素酸二ナトリウムを、より工業的に有利に製造する方法を提供すること。

【解決手段】 ヨウ素酸ナトリウム、ヨウ素酸またはそれらの混合物と次亜塩素酸ナトリウムを、水酸化ナトリウムの存在下に反応させた後、反応液の pH が 5 ～ 10 の範囲で濾過処理することを特徴とするパラ過ヨウ素酸二ナトリウムの製造方法。

【選択図】 なし

特願 2003-075248

ページ: 1/E

出願人履歴情報

識別番号

[000002093]

1. 変更年月日

1990年 8月28日

[変更理由]

新規登録

住 所

大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号

氏 名

住友化学工業株式会社